

PAT-NO: JP411292860A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 11292860** A

TITLE: TRIAMINE-BASED COMPOUND AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: October 26, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MURATA, YUKICHI	N/A
ENDO, KYOKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI CHEMICAL CORP	N/A

APPL-NO: JP10090021

APPL-DATE: April 2, 1998

INT-CL (IPC): C07D251/24, C09K011/06 , G03G005/06 , H05B033/14 ,
H05B033/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound having a triazine cycle as the central skeleton and aryl-substituted amino groups, excellent heat resistance and useful as a positive hole-transporting material or light-emitting material.

SOLUTION: This compound is expressed by formula I [Ar is a (substituted) aryl], e.g. a compound of formula II. The compound of formula I is obtained by reacting a compound of formula III [e.g., 2,4,6tri(p-aminophenyl)triazine] with (B) a compound of the formula Ar-Y (Y is a halogen) (e.g. iodobenzene); wherein, the component B is pref. used at 10-20 molar times the component A and the reaction is carried out normally in an inert solvent, e.g. nitrobenzene, in the presence of a copper-based catalyst, e.g. copper powder, pref. furthermore in the presence of a crown ether e.g. 18- crown-6-ether as an additional

catalyst, using a acid-removing agent, e.g. potassium carbonate, pref. at 170-210

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292860

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 7 D 251/24		C 0 7 D 251/24
C 0 9 K 11/06	6 4 0	C 0 9 K 11/06 6 4 0
G 0 3 G 5/06	3 1 6	G 0 3 G 5/06 3 1 6 Z
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14 B
33/22		33/22 D
審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 18 頁)		

(21) 出願番号 特願平10-90021

(22) 出願日 平成10年(1998)4月2日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 村田 勇吉

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 遠藤 恭子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

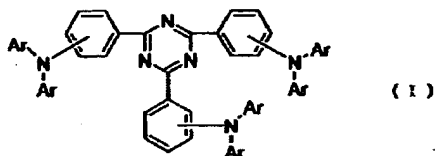
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 トリアミン系化合物及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

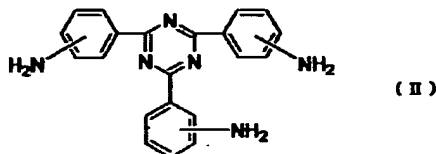
【課題】 特に有機電界発光素子用の正孔輸送材及び発光材として有用な新規トリアミン系化合物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表されるトリアミン系化合物。



(式中、Arは置換基を有していてもよいアリール基を表し、各々同一でも異なってもよい)

本発明のトリアミン系化合物は下記一般式 (II) で表されるアミノ化合物を、下記一般式 (III) で表される化合物と反応させることにより製造される。



Ar-Y

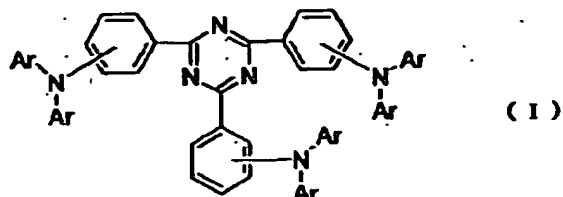
(III)

(式中、Arは上記 (I) と同じ意味を表し、Yはハロゲン原子を表す)

【特許請求の範囲】

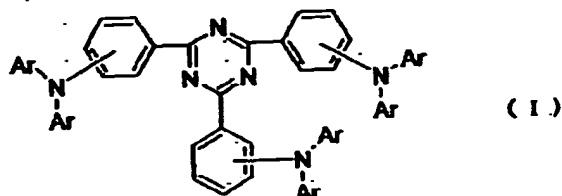
*系化合物。

【請求項1】 下記一般式(I)で表されるトリアミン* 【化1】



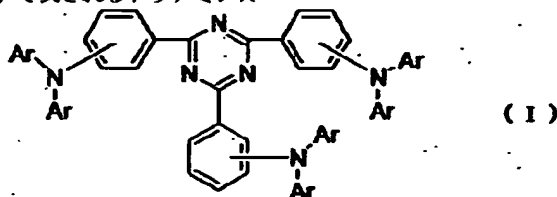
(式中、Arは置換基を有していてもよいアリール基を 10※系発光材料。
表し、各々同一でも異なってもよい) 【化2】

【請求項2】 下記一般式(I)で表されるトリアミン※



(式中、Arは置換基を有していてもよいアリール基を 20★系正孔輸送材料。
表し、各々同一でも異なってもよい) 【化3】

【請求項3】 下記一般式(I)で表されるトリアミン★



(式中、Arは置換基を有していてもよいアリール基を
表し、各々同一でも異なってもよい)

☆

【請求項4】 下記一般式(II)で表されるアミノ化合物
を下記一般式(III)で表される化合物と反応させるこ
とを特徴とするトリアミン系化合物の製造方法。

【化4】

☆ 【化5】

Ar-Y

(III)

(式中、Arは上記一般式(I)と同じ意味を表し、Y
はハロゲン原子を表す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真用感光体、
有機電界発光素子用などに有用な新規なトリアミン系化
合物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

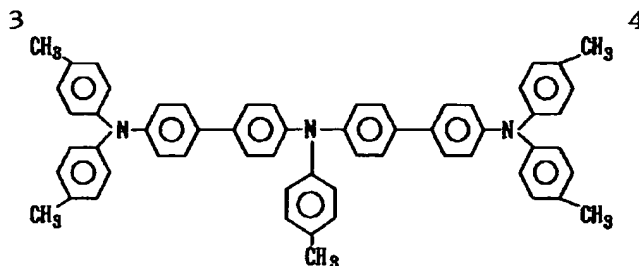
【従来の技術】従来、アミン系化合物については電子写
真用感光体用又は有機電界発光素子用の正孔輸送材、有
機電界発光素子用又は樹脂着色用の発光材などとして種
々の構造の化合物が検討されている。従来報告されてい
る正孔輸送材又は発光材としては、例えば、特開平6-
1972に、モノアミンであるN, N, N-トリフェニ
ルアミン誘導体が記載されている。また、ジアミン化合

◆物としては、ビスジピリジルアミノビフェニル系化合
物(特開平5-320634)、4, 4'-ビス[N-
(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで
代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合
芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン化合物(特
開平5-234681)、フルオレン基で3級アミンが
連結された化合物(特開平5-25473)、フェノキ
サジン構造を有する芳香族ジアミン化合物(特開平7-
138562)等が知られており、特開平5-2394
55には、下記に示した構造のアリール置換アミノ基が
アリーレン基で連結されたトリアミン化合物(特開平5-
239455)が開示されている。

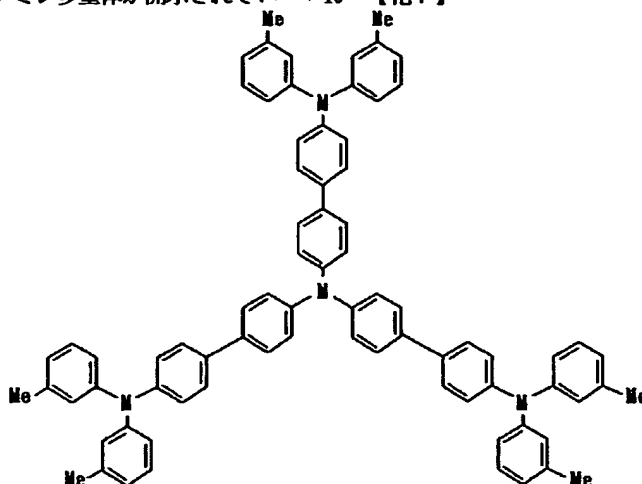
【0003】

【化6】

◆50



【0004】また、ディスプレイアンドイメージング1 *る。
997, Vol 15, pp. 307-315には、下記に 【0005】
示すようなトリフェニルアミン多量体が開示されてい *10 【化7】



【0006】更に、代表的な正孔輸送材として、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)が知られている。しかし、上述した公知文献には、トリアジン環を中心骨格として有するアミン化合物は全く開示されていない。

【0007】正孔輸送材は、例えば有機EL素子の場合、陽極の上に非晶質薄膜を形成して使用されるが、陽極からの正孔注入効率がよく、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、正孔移動度が大きいことが必要であるが、その他に耐熱性が優れる事が要求される。有機EL素子では正孔輸送材又は発光材の非晶質薄膜の耐熱性が不十分である場合、温度上昇により結晶化が促進され、その結果島状の凝集構造が発生し、素子の発光効率の低下、ダークスポットと呼ばれる非発光部分の発生、短絡などの現象が現れ、最終的には駆動寿命の低下につながるという問題点があった。上述した従来公知の化合物では、耐熱性が十※

※分でなく、例えば、代表的な正孔輸送材であるTPDは、その融点は167℃、Tgは60℃であり、更なる改善が要求されていた。

【0008】

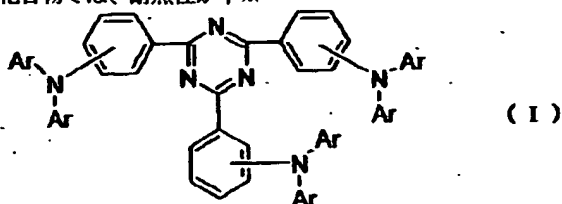
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上述した問題点を解決するために、検討を進めた結果、1, 3, 5-トリアジン環を中心骨格として有し、アリール置換アミノ基を3個有する特定のトリアミン系化合物が耐熱性に優れ、かつ正孔輸送材又は発光材として有用な化合物であることを見出し、本発明に到達した。本発明の目的は、正孔輸送材又は発光材として有用な新規トリアミン系化合物及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式(1)で表されるトリアミン系化合物、に存する。

【0010】

【化8】



【0011】(式中、Arは置換基を有していてもよい★50★アリール基を表し、各々同一でも異なってもよい)

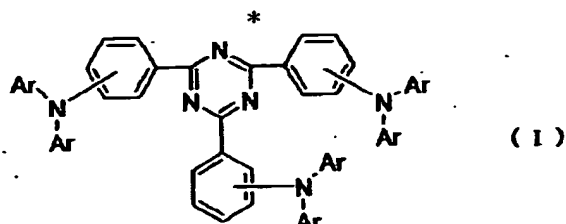
本発明は又、一般式 (I) で表されるトリアミン系発光材料、に存する。本発明は又、一般式 (I) で表されるトリアミン系正孔輸送材料、に存する。本発明は、更に一般式 (I) で表されるトリアミン系化合物の製造方法、に存する。

【0012】

*【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明のトリアミン系化合物は、下記一般式 (I) で表される新規化合物である。

【0013】

【化9】

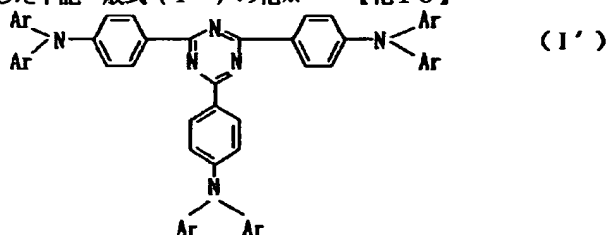


【0014】(式中、Arは置換基を有していてもよいアリール基を表し、各々同一でも異なってもよい) 一般式 (I) の化合物の中でもジアリールアミノ基 (-NAr₂) がパラ位に置換した下記一般式 (I') の化※

※化合物を用いると分子の対称性がよくなり、化合物の耐熱性が向上するという点で好ましい。

【0015】

【化10】



【0016】(式中、Arは一般式 (I) 中のArと同じ意味を表す)

またArは、置換基を有していてもよいアリール基を表し、各々同一でも異なってもよい。具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナンスレニル基等が挙げられ、中でもフェニル基が特に好ましい。Arの置換基としては、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ジアルキル置換アミノ基、ジアリール置換アミノ基、アミド基、アルキルスルホナミド基、アセトキシ基、アルキルスルホニル基、アルコキシスルホニル基、アミノスルホニル基、カルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基等が挙げられる。中でも、メチル基、エチ★

★ル基等の低級アルキル基、ハロゲン原子が好ましく、ハロゲン原子としては、フッ素が特に好ましい。置換基の数は1つのArについて複数個置換していてもよいが、通常は1個であり、置換基の位置としてはN原子に対してオルト位に置換しているのが好ましい。

【0017】本発明の化合物の融点としては、200℃以上、更には250℃以上が好ましい。また、ガラス転移温度(Tg)としては、80℃以上、更には100℃以上が好ましい。以下に、一般式 (I) で表される、本発明のトリアリールアミン系化合物の具体例を下記に示す。

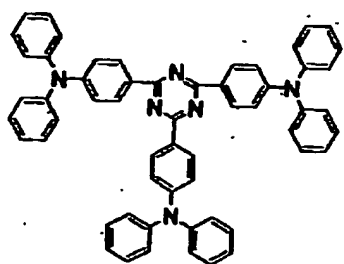
【0018】

【化11】

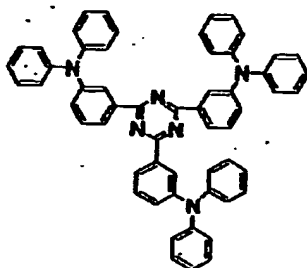
(5)

特開平11-292860

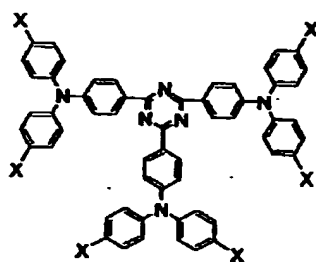
7



(1)



(2)



(3)

X=CH₃

【0019】

【化12】

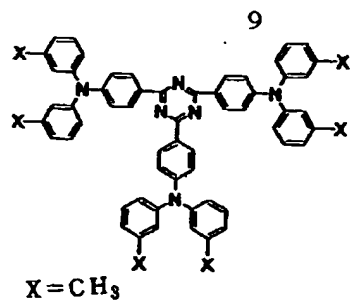
(6)

特開平11-292860

10

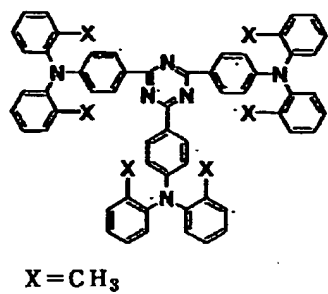
【0020】

【化13】



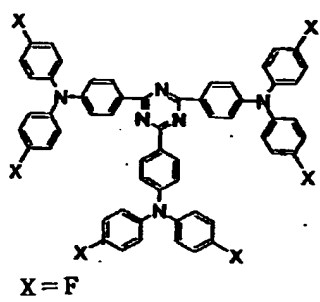
(4)

10



(5)

20

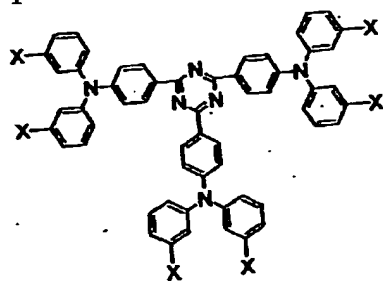


(6)

30

11

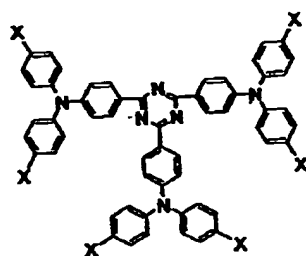
(7)



$X = CF_3$

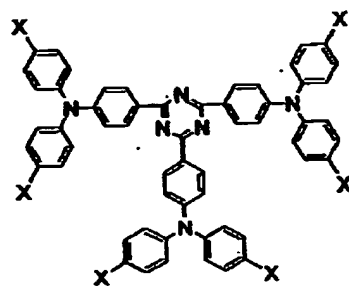
12

(7)



$X = CF_3$

(8)



$X = OCH_3$

(9)

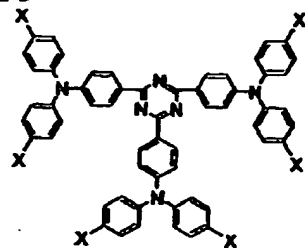
【0021】

* * 【化14】

(8)

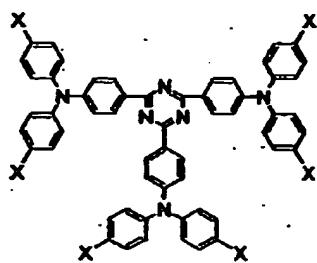
14

13



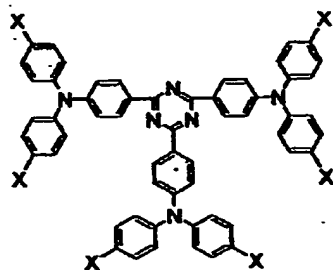
X=CN

(10)



X=N(CH₃)₂

(11)



X=OH

(12)

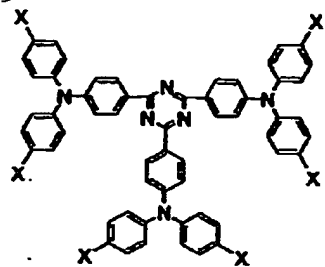
【0022】

* * 【化15】

(9)

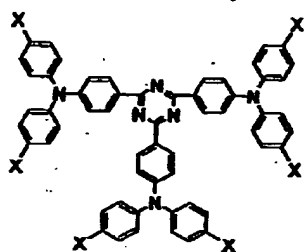
特開平11-292860

15



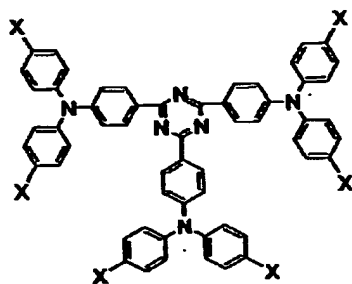
X=COOH

(13)



X=phenyl

(14)



X=COCH₃

(15)

【0023】

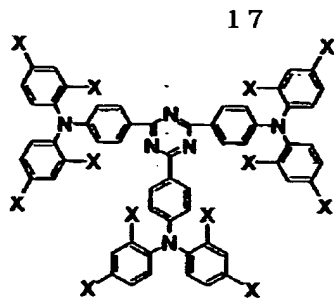
【化16】

(10)

特開平11-292860

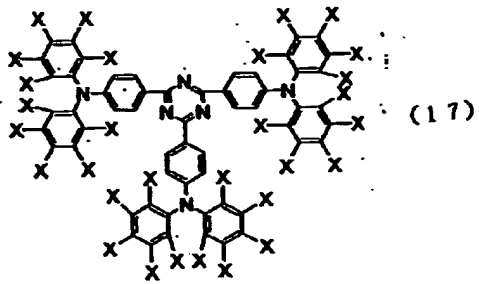
18

【0024】
【化17】



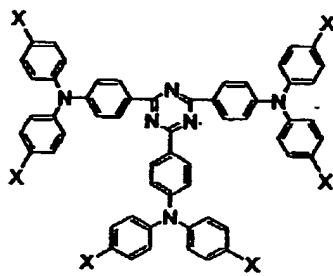
$X = CH_3$

10



$X = F$

20



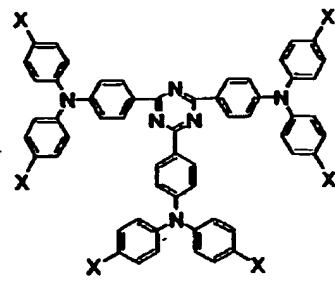
$X = NO_2$

30

(11)

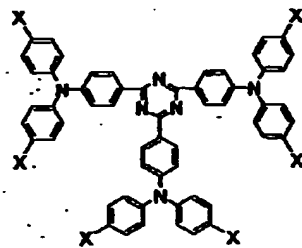
特開平11-292860

19



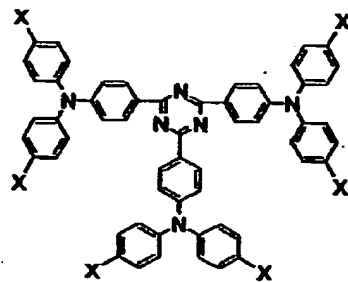
(19)

$X = \text{COOCH}_3$



(20)

$X = \text{CON}(\text{CH}_3)_2$



(21)

$X = \text{OCOCH}_3$

【0025】

【化18】

(12)

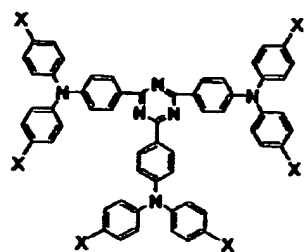
特開平11-292860

22

21

【0026】

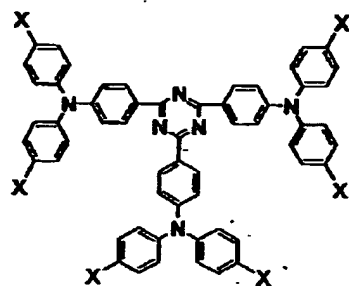
【化19】



(22)

$X = N(Ph)_2$

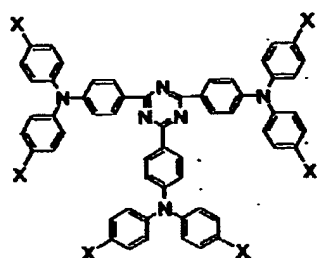
10



(23)

$X = NHCOCH_3$

20



(24)

$X = NHSO_2CH_3$

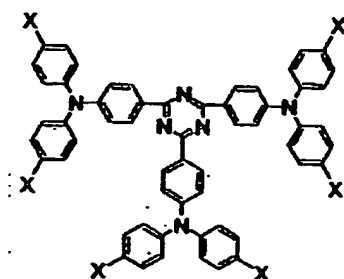
30

(13)

特開平11-292860

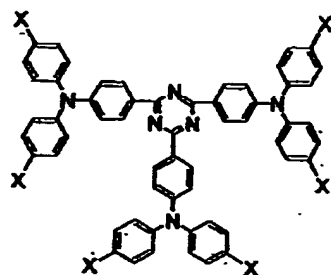
23

24



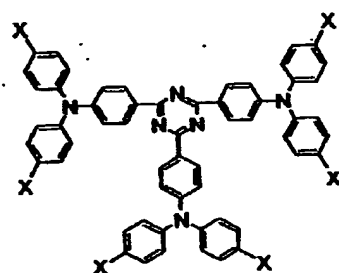
(25)

$X = \text{SO}_2\text{CH}_3$



(26)

$X = \text{SO}_2\text{OCH}_3$

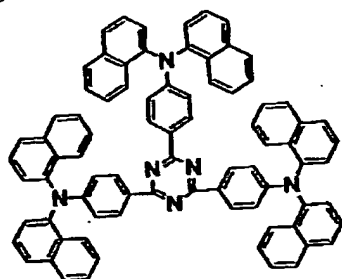


(27)

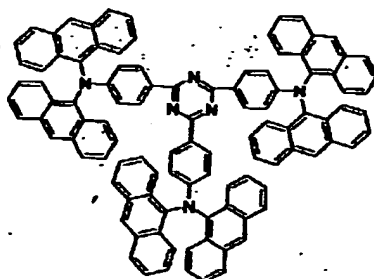
$X = \text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

【0027】

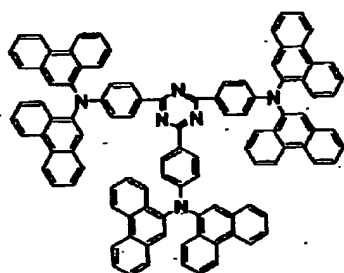
* * 【化20】



(28)



(29)



(30)

【0028】本発明の一般式(I)で表されるトリアリールアミンは、下記一般式(II)で表されるアミンと下記一般式(III)で表されるハロゲン化物との反応により製造されるが、反応は通常不活性溶媒中で、銅系触媒の存在下、脱酸剤を使用して、加熱下実施される。反応を活性化するために触媒として更にクラウンエーテルを加えると有効である。

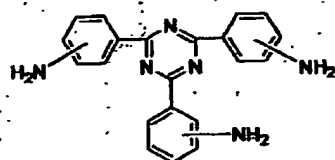
【0029】

【化21】

Ar-Y

【0031】(式中、Arは上記(I)と同じ意味を表し、Yはハロゲン原子を表す)一般式(II)で表されるアミンとしてはフェニル基に置換するアミノ基の位置がオルト位、メタ位又はパラ位いずれの位置でもよいが、中でもパラ位にアミノ基が置換したアミンを使用するのが前記式(I)で表されるトリアリールアミンを合成しやすいという点で特に有用である。一般式(III)で表されるハロゲン化物としてはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレンなどの芳香族炭化水素の塩化※50

*



(II)

【0030】

【化22】

*40

(III)

※物、臭素化物、沃化物などが挙げられるが、特にベンゼンの沃化物を使用するのが、一般式(I)のトリアリールアミンを合成しやすいという点で有利である。

【0032】本発明で使用するハロゲン化物は芳香環に更に他の置換基を有していても良い。置換基の種類としては、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アシル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルカルバモ

27

イル基、ジアルキルカルバモイル基、アシルオキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルスルホニル基、アルコキシスルホニル基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、ジアルキルスルファモイル基などが挙げられる。また、これらのハロゲン化物は活性の低い他のハロゲン原子を置換基として更に有していてもよい。

【0033】中でも置換基としては、低級アルキル基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、シアノ基、低級アルコキシ基、低級ジアルキルアミノ基、フェニル基、アセチル基などが挙げられ、低級アルキル基としてはメチル基が、低級アルコキシ基としてはメトキシ基が、低級ジアルキルアミノ基としてはジメチルアミノ基が特に有利である。これらの置換基の数は1〜5個の範囲内で可能である。置換基の位置はいずれの位置であってもよい。

【0034】本発明で使用するハロゲン化物は、一般式(II)のアミン化合物に対し、通常6〜50倍モル使用するが、中でも10〜20倍モルが好適である。しかし、反応基質と溶媒とを兼ねて使用する場合は一般式(II)のアミン化合物に対し30〜50倍モル使用するのが適当である。本発明で使用するハロゲン化物として1種類の化合物のみを使用すれば、一般式(I)に於いてArが全て同じ化合物が製造されるが、数種類の異なるハロゲン化物を混合して使用することにより、一般式(I)に於いてArが異なった化合物を製造することができる。

【0035】上記の反応に使用する溶媒としては、不活性の高沸点有機溶媒が適用である。具体的にはニトロベンゼン、トリクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、クロロナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレンなどが挙げられるが、特にニトロベンゼンが有利である。場合により、一般式(III)のハロゲン化物を大過剰に使用し、溶媒として兼用させることもできる。

【0036】上記の反応に使用する銅系触媒としては、銅粉、酢酸銅、硫酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅などを挙げるができる。銅系触媒の使用量としては一般式(II)のアミン化合物に対し、通常1〜200重量%であるが、中でも5〜100重量%が好適である。上記の反応に使用する脱酸剤としては、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが好適であり、その使用量は一般式(II)のアミン化合物に対し、6〜20倍モルで良いが、中でも9〜15倍モルが好適である。上記の反応の温度は150〜250℃の範囲で実施できるが、中

28

でも170〜210℃で実施するのが有利である。反応時間は3〜5時間の範囲内とするのがよい。

【0037】上記の反応終了後、目的物の取り出し方法としては、反応液を冷却した後、目的物の析出を促進させるためにメタノールなどを添加し、析出した沈殿物を濾過し、メタノール及び水などで洗浄後、乾燥する。乾燥ケーキから、トルエン、クロロホルム、塩化メチレン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの溶解度の大きい溶媒で抽出した後、溶媒を留去するか、あるいは、アルコール類、水などの溶解度の小さい溶媒を加えて再沈殿させ、析出した結晶を濾過後、乾燥すればよい。目的物は必要に応じて、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの手段で精製することができる。

【0038】このようにして製造される本発明のトリアリールアミン系化合物は優れた発光特性又は正孔輸送特性を示し、また、高い耐熱性を有するため、各種樹脂着色用や有機電界発光素子用の発光材や、電子写真感光体用又は有機電界発光素子用の正孔輸送材として工業的に極めて有用である。本発明の化合物は、発光材と正孔輸送材の両方の性能を有するため、特に有機電界発光素子用に有用である。

【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。なお、以下の実施例に於ける化合物のNo. は表-1の化合物のNo. に対応する。また「部」は重量部を意味する。

実施例1

2, 4, 6-トリ(p-アミノフェニル)トリアジン1g、ヨードベンゼン10.3g、炭酸カリウム3.5g、銅粉1.6g、18-クラウン6-エーテル0.1gをニトロベンゼン15ml中に仕込み、195〜200℃で7時間反応を行った。反応後、反応液を30℃まで冷却した後、メタノール50mlを添加して、析出物を濾過した。得られた析出物をメタノール及び水で洗浄した後、乾燥を行った。乾燥品をクロロホルムで抽出した後、抽出液をカラムクロマトグラフィーで精製処理し、前記No. 1の構造式の化合物(淡黄色結晶、融点: 362℃, Tg: 113℃)1.0gを得た。この化合物は薄層クロマトグラフィーでワンスポットを示した。得られた化合物の元素分析結果及び各種スペクトル測定結果を以下に示す。元素分析測定結果

【0040】

【表1】

表-1

	C (%)	H (%)	N (%)
計算値	84.41	5.22	10.36
実測値	84.52	5.49	9.81

【0041】マスペクトル測定結果

EI法: $m/z=810$ を検出

吸収スペクトル測定結果(溶媒: 塩化メチレン)

 λ_{\max} : 360nm (ϵ : 120000)

蛍光スペクトル測定結果(溶媒: 塩化メチレン)

 λ_{\max} : 454nm

本実施例に使用した2, 4, 6-トリ(p-アミノフェニル)トリアジン¹⁰は、p-アセトアミノベンゾニトリルをクロロスルホン中で三量化後、アセチル基を加水分解することにより合成した。

【0042】実施例2

*
表-2

	C (%)	H (%)	N (%)
計算値	84.41	5.22	10.36
実測値	83.97	5.34	9.92

【0044】マスペクトル測定結果

EI法: $m/z=810$ を検出

吸収スペクトル測定結果(溶媒: 塩化メチレン)

 λ_{\max} : <300nm

蛍光スペクトル測定結果(溶媒: 塩化メチレン)

 λ_{\max} : 539nm

本実施例に使用した2, 4, 6-トリ(m-アミノフェニル)トリアジンは、m-アセトアミノベンゾニトリルをクロロスルホン中で三量化後、アセチル基を加水分解し合成した。

【0045】実施例3

実施例1のヨードベンゼンの代わりにp-ヨードトルエン11gを用いたこと以外は実施例1と同様にして反応及び精製を実施した結果、前記No. 3の構造式の化合物(淡黄色結晶、分解点: 405℃)1.6gを得た。この化合物は薄層クロマトグラフィーでワンスポットを示した。得られた化合物の各種スペクトル測定結果を以下に示す。

【0046】マスペクトル測定結果

MALDI法: $m/e=895$ を検出

吸収スペクトル測定結果(溶媒: 塩化メチレン)

 λ_{\max} : 400nm (140000)

蛍光スペクトル測定結果(溶媒: 塩化メチレン)

 λ_{\max} : 520nm

【0047】実施例4

実施例1のヨードベンゼンの代わりにm-ヨードトルエン11gを用いたこと以外は実施例1と同様にして反応※50

*実施例1の2, 4, 6-トリ(p-アミノフェニル)トリアジンの代わりに2, 4, 6-トリ(m-アミノフェニル)トリアジン1gを用いたこと以外は実施例1と同様にして反応及び精製を実施した結果、前記No. 2の構造式の化合物(淡黄色結晶、融点: 238℃)0.5gを得た。この化合物は薄層クロマトグラフィーでワンスポットを示した。得られた化合物の元素分析結果、各種スペクトル測定結果を以下に示す。元素分析測定結果

【0043】

【表2】

※及び精製を実施した結果、前記No. 4の構造式の化合物(淡黄色結晶、融点: 369℃)0.8gを得た。この化合物は薄層クロマトグラフィーでワンスポットを示した。得られた化合物の各種スペクトル測定結果を以下に示す。

【0048】マスペクトル測定結果

EI法: $m/z=894$ を検出MALDI法: $m/e=895$ を検出

吸収スペクトル測定結果(溶媒: 塩化メチレン)

 λ_{\max} : 398nm (120000)

蛍光スペクトル測定結果(溶媒: 塩化メチレン)

 λ_{\max} : 500nm

【0049】実施例5

実施例1のヨードベンゼンの代わりにo-ヨードトルエン11gを用いたこと以外は実施例1と同様にして反応及び精製を実施した結果、前記No. 5の構造式の化合物(白色結晶、分解点: 436℃)1.2gを得た。この化合物は薄層クロマトグラフィーでワンスポットを示した。得られた化合物の各種スペクトル測定結果を以下に示す。

【0050】マスペクトル測定結果

EI法: $m/z=894$ を検出MALDI法: $m/e=895$ を検出

吸収スペクトル測定結果(溶媒: 塩化メチレン)

 λ_{\max} : 385nm (130000)

蛍光スペクトル測定結果(溶媒: 塩化メチレン)

 λ_{\max} : 465nm

【0051】実施例6

実施例1のヨードベンゼンの代わりにp-ヨードフルオロベンゼン11.2gを用いたこと以外は実施例1と同様にして反応及び精製を実施した結果、前記No. 6の構造式の化合物（白色結晶、融点：364℃）0.4gを得た。この化合物は薄層クロマトグラフィーでワンスポットを示した。得られた化合物の各種スペクトル測定結果を以下に示す。

【0052】マスペクトル測定結果

FD法： $m/z=918$ を検出

MALDI法： $m/e=919$ を検出

吸収スペクトル測定結果（溶媒：塩化メチレン）

λ_{\max} ：389nm（100000）

蛍光スペクトル測定結果（溶媒：塩化メチレン）

λ_{\max} ：488nm

実施例1～6の結果を見ると、本発明のトリアリールアミン系化合物は、その蛍光スペクトルから明かなように、黄～青の鮮やかな蛍光を示し、発光材料として適していることが分かる。また、その融点やT_g（ガラス転移温度）も非常に高く、耐熱性に優れた化合物であることが分かる。実施例に挙げた化合物以外でも、本発明の範囲内のトリアリールアミン系化合物であれば、融点やT_gが高く、耐熱性も良いと推定される。

【0053】試験例1

図1に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作成した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物（ITO）透明導電膜を120nm堆積したもの（ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗15Ω）を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm巾のストライプにパターニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板をアセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr（約 2.7×10^{-4} Pa）以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

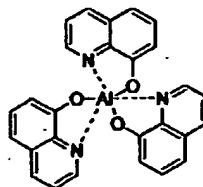
【0054】上記装置内に配置されたセラミックるつぽに表-1のNo. 1の化合物を入れ、るつぽの周囲のTa線ヒーターで加熱して真空容器内で蒸発させた。るつぽの温度は220～240℃の範囲で、蒸発時の真空度は 2.8×10^{-6} Torr（約 3.7×10^{-4} Pa）であった。このようにして膜厚60nmの正孔輸送層4を蒸着した。蒸着時間は3分であった。

【0055】引き続き、電子輸送層5の材料として下記の構造式で表されるアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体をつつぽに入れ、加熱して蒸着を行った。るつぽの温度は275～285℃の範囲で、蒸着時の真空度は 2.5×10^{-6} Torr（約 3.3×10^{-4} Pa）、

蒸着速度は0.3～0.4nm/秒で蒸着時間は3分であった。結果として膜厚75nmの電子輸送層が得られた。

【0056】

【化23】



【0057】上記の正孔輸送層4及び電子輸送層5を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。ここで、電子輸送層5までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm巾のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子を密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr（約 2.7×10^{-4} Pa）以下になるまで排気した。続いて、陰極としてマグネシウムと銀の合金電極を二元同時蒸着法によって膜厚44nmとなるように蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度 1×10^{-5} Torr（約 1.3×10^{-3} Pa）、蒸着時間3分20秒で行った。また、マグネシウムと銀の原子比は10：1.4とした。更に続いて、装置の真空を破らないで、アルミニウムをモリブデンボートを用いて40nmの膜厚でマグネシウム・銀合金膜の上に積層して陰極4を完成させた。アルミニウム蒸着時の真空度は 1.5×10^{-5} Torr（約 2.0×10^{-3} Pa）、蒸着時間は1分20秒であった。以上のマグネシウム・銀合金とアルミニウムの2層型陰極の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0058】以上のようにして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子はアルミニウムキノリン錯体の緑色の下記特性の発光を示した。

発光開始電圧：5V

発光輝度：2336cd/m²

発光効率：0.531lm/W

輝度/電流：1.51

駆動電圧：9V

発光開始電圧は輝度が1cd/m²となる電圧、発光輝度は250mA/cm²の電流密度での値、発光効率は100cd/m²での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、駆動電圧は100cd/m²での値を各々示す。この時正孔輸送層において、結晶化は観察されなかった。

【0059】

【発明の効果】本発明のトリアリールアミン系化合物は新規な化合物であり、優れた発光特性、正孔輸送特性、

また高い耐熱性を示すため、各種樹脂着色用や有機電界発光素子用の発光材や、電子写真感光体用や有機電界発光素子用の正孔輸送材として有用であり、本発明の方法により容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】試験例1で作成した有機電界発光素子の構造を表す図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 4 正孔輸送層
- 5 電子輸送層
- 7 陰極

【図1】

